

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—131614

⑤ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
 C 08 F 299/04 8118—4 J
 C 08 K 5/08 CAM 7342—4 J
 5/09 CAF 7342—4 J
 5/13 CAM 7342—4 J
 C 08 L 67/06 6911—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)7月28日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 不飽和ポリエステル樹脂の製造法

菱瓦斯化学株式会社高分子研究所内

⑯ 特 願 昭57—216633

⑯ 発 明 者 三井祥正

⑯ 出 願 昭57(1982)12月10日

平塚市東八幡5丁目6番2号三

⑯ 発 明 者 清水仙三

菱瓦斯化学株式会社高分子研究所内

平塚市東八幡5丁目6番2号三

菱瓦斯化学株式会社高分子研究所内

⑯ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑯ 発 明 者 谷酒廣香

平塚市東八幡5丁目6番2号三

明 細 書

1. 発明の名称

不飽和ポリエステル樹脂の製造法

2. 特許請求の範囲

不飽和ポリエステルに重合性ビニル単量体と多価フェノール系重合禁止剤とを混合して不飽和ポリエステル樹脂を調製するに当り、有機酸の銅、亜鉛、錫、鉛またはコバルトの塩からなる群から選ばれたすくなくとも一種を不飽和ポリエステル樹脂100重量部当り金属重量に換算して0.0001～0.01重量部に相当する量で共存させ、かつ当該混合物を60～120℃の温度に加熱しながら混合物中に空気を導入することを特徴とする安定した硬化性を有する不飽和ポリエステル樹脂の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、不飽和ポリエステル樹脂の製造法に関するものである。さらに詳しくは、不飽和

ポリエステルと重合性ビニル単量体とをゲル化させることなく混合させ、且つ安定した硬化性を有する不飽和ポリエステル樹脂を製造する方法に関するものである。

通常、不飽和ポリエステル樹脂は、不飽和ジカルボン酸もしくは不飽和ジカルボン酸無水物および飽和ジカルボン酸もしくは飽和ジカルボン酸無水物の混合物と多価アルコールとの脱水縮合反応により得られる不飽和ポリエステルを重合性ビニル単量体および重合禁止剤と相互溶解させることによつて得られる。この不飽和ポリエステル樹脂(以下「樹脂A」という)をベース樹脂とし、この「樹脂A」に所望に応じてゲル化時間調整用の重合禁止剤、粘度調整用の重合性ビニル単量体あるいは重合促進剤などを適宜添加して成形用に供する不飽和ポリエステル樹脂(以下「樹脂B」という)を調合している。必要とあれば、空気遮断剤、無機質充填材、紫外線吸収剤などのような添加剤を混合することもあるが、これらは主として「樹脂A」に重

合促進剤などを混合して「樹脂B」を製造する工程で添加される。

このような不飽和ポリエステル樹脂の硬化物は、機械的強度、耐薬品性、耐熱性などに優れており、不飽和ポリエステル樹脂は、これらの特性を生かして、注型用、塗装用あるいは化粧板用素材として、あるいはガラス繊維や無機質充填材と組み合わせたガラス繊維強化不飽和ポリエステル樹脂やレジンコンクリートとして、舟艇、船舶、^浴槽、水タンク、浄化槽、薬液貯槽などの各種用途に広い分野で有効に使用されている。

ところで、上記「樹脂A」を調製するに当たって、従来から多価フェノール類あるいはキノン類といった重合禁止剤が添加されているが、その理由は、一つは、不飽和ポリエステルと重合性ビニル単量体との相互溶解を容易にするために加温下に混合する際に、ゲル化することを防止することであり、他は、「樹脂A」の長期間貯蔵におけるゲル化を防止することである。

ところである。

このゲル化時間の経日変化を防止する方法はすでに種々提案されており、たとえば、特公昭44-7135号公報には、重合促進剤含有不飽和ポリエステル樹脂に炭素数3以下の1価または2価のアルコール類を添加する方法が開示されており、また、特開昭51-37148号公報にはモノ、ビスあるいはトリスヒドロキシアルキルアミン類を添加する方法が開示されている。本発明者らは、これらの公知方法を詳細に検討したところ、前記「樹脂A」を調製してから「樹脂B」を調合するまでの期間、すなわち「樹脂A」の状態における貯蔵期間によつて「樹脂B」のゲル化時間の経日変化の防止の効果に差があることを見出した。すなわち、「樹脂A」の貯蔵期間が長い場合には、上記公知の添加剤は「樹脂B」のゲル化時間の経日変化を防止する効果を発揮するが、貯蔵期間が短い場合には、効果を発揮しないのであり、依然として、不飽和ポリエステル樹脂製造時の品質管理

そして、この「樹脂A」は、粘度調整用の重合性ビニル単量体や重合促進剤を混合されて「樹脂B」に調合され、得られた「樹脂B」にはラジカル重合開始剤が添加され、常温あるいは加熱下に硬化反応させて硬化生成物が得られる。この際、成形作業時間を勘案して所望のゲル化時間に調節された「樹脂B」を得るために、雰囲気温度を考慮しながらラジカル重合開始剤や重合促進剤の配合量を加減したり、あるいは重合禁止剤を添加する方法などが行なわれている。

ところが、このようにして調合された「樹脂B」、すなわち重合促進剤含有不飽和ポリエステル樹脂は、常温下で硬化させた場合、同一雰囲気温度で同一量のラジカル重合開始剤を使用しても、「樹脂B」の貯蔵期間の経過とともにゲル化時間が変化するという重大な欠陥がある。このようなゲル化時間の経日変化は、不飽和ポリエステル樹脂の製造時における品質管理上も硬化成形作業性の点でも種々厄介な問題を提起する原因になり、その防止は強く望まれている

上及び硬化成形作業性の点で実用的な問題解決は達成され得ないのである。

本発明者らは、従来技術における上述のごとき問題点を解消するべく鋭意検討をすすめ、前記「樹脂A」の貯蔵時間の長短にかかわらず、且つ「樹脂B」の貯蔵時間の経過に左右されることなく、ゲル化時間の安定した「樹脂B」を与える「樹脂A」の製造方法を見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、不飽和ポリエステルに重合性ビニル単量体と多価フェノール系重合禁止剤とを混合して不飽和ポリエステル樹脂を調製するに当り、有機酸の銅、亜鉛、錫、鉛またはコバルトの塩からなる群から選ばれたすくなくとも一種を不飽和ポリエステル樹脂100重量部当り金属重量に換算して0.0001~0.01重量部に相当する量で共存させ、かつ当該混合物を60~120℃の温度に加熱しながら混合物中に空気を導入することからなる不飽和ポリエステル樹脂（前記「樹脂A」）の調製方

法である。

本発明の方法によると、不飽和ポリエステルと重合性ビニル単量体との混合を加熱下に行なうにもかかわらず、ゲル化することなく安定に相互溶解ができ、且つこの方法で得られた「樹脂A」は、重合促進剤等を配合して「樹脂B」に調合した際、「樹脂A」および「樹脂B」のいずれの貯蔵期間の長短にかかわらず極めて安定した硬化性能を示すのである。

本発明の方法に用いる不飽和ポリエステルとは、酸成分として不飽和ジカルボン酸もしくはその無水物と飽和ジカルボン酸もしくはその無水物との混合物を用い、アルコール成分として多価アルコールを用い、これらをそれぞれ公知の方法で脱水縮合反応させて得られる周知の重合体である。ここで、不飽和ジカルボン酸もしくはその無水物としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などを、そして、飽和ジカルボン酸もしくはその無水物と

しては、例えば、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘット酸、テトラヒドロ無水フタル酸、アジピン酸、セバチン酸などを挙げることができる。また、多価アルコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどを挙げることができる。

この不飽和ポリエステルと混合する重合性ビニル単量体としては、スチレン、クロルスチレン、ビニルトルエン、(メタ)アクリル酸およびその誘導体を挙げることができる。そして、本発明の方法によつて不飽和ポリエステル樹脂を調製するに当り、不飽和ポリエステルは80～30重量部の範囲で、そして重合性ビニル単量体は20～70重量部の範囲で、それぞれ用いられる。

本発明の方法に用いられる多価フェノール系重合禁止剤は、公知の重合禁止剤であればい

れでもよいが、ハイドロキノン、トルハイドロキノン、ジターシャリブチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどが好適である。多価フェノール系重合禁止剤の使用量は、不飽和ポリエステルおよび重合性ビニル単量体の合計量100重量部に対し0.0005～0.5重量部、好ましくは0.005～0.05重量部である。

本発明の方法において不飽和ポリエステルと重合性ビニル単量体との混合時に共存させる有機酸の銅、亜鉛、錫、鉛またはコバルトの塩としては、具体的には、ナフテン酸銅、オクタル酸銅、ナフテン酸亜鉛、オクタル酸亜鉛、ナフテン酸錫、オクタル酸錫、ナフテン酸鉛、オクタル酸鉛、ナフテン酸コバルト、オクタル酸コバルトなどを挙げることができ、これらは一種または二種以上を混合して用いてもよい。この有機酸金属塩の使用量は、金属重量基準で不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対し0.0001～0.01重量部、好ましくは0.00

05～0.005重量部の範囲で選ばれる。

本発明の方法においては、上記有機酸金属塩の共存下に不飽和ポリエステルと重合性ビニル単量体と多価フェノール系重合禁止剤とが混合され、かつ当該混合物中には空気が導入されねばならない。有機酸金属塩は、当該混合物中に空気が導入される際に系内に存在していればよく、その限りにおいて有機酸金属塩の添加の時機は、特に制限されない。空気が導入される際、混合物は60～120℃、好ましくは70～100℃に加熱、保持されている。空気の導入は、当該混合物中に空気を直接吹込むことによつて行なわれればよく、具体的な方法は適宜選ばれればよい。導入速度は、当該混合物1m³当り0.005～0.1m³/分、好ましくは0.01～0.05m³/分の範囲で選ばれ、3～30分間導入すればよい。

かくして得られる不飽和ポリエステル樹脂(前記「樹脂A」)は、そのまま貯蔵されても、公知の重合促進剤を配合して前記「樹脂B」に

調合し、貯蔵されてもよく、いずれの場合にも、公知のラジカル重合開始剤を用いて硬化する際に、ゲル化時間の経日変化のない安定した硬化性能を示す。以下実施例および比較例によつて具体的に説明する。

実施例 1

重合性ビニル単量体含有不飽和ポリエステル樹脂の合成

合成例(I)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管および塔頂部に温度計を付した部分還流器を備えた反応器に、無水フタル酸 88.8 g、無水マレイン酸 39.2 g およびプロピレングリコール 83.6 g を仕込み、窒素ガスを流しながら 210℃まで昇温し、1 段法による常法にしたがつて縮合反応をおこなつて酸価 25 の不飽和ポリエステルを得た。この不飽和ポリエステル 192.0 g を、0.21 g のハイドロキノンと 0.32 g のナフテン酸銅（銅含有量 5 重量%）とをあらかじめ添

加しておいた 103.0 g のスチレンに溶解し、この混合物を 70～75℃に保ちつつ、これに（流量 50 ml/分）の空気を 15 分間導入し、スチレン含有不飽和ポリエステル樹脂（スチレン含有量 35 重量%）294.8 g を調製した。これを「樹脂 A-I」と呼ぶ。

合成例(II)

合成例(I)における 0.32 g のナフテン酸銅を 0.20 g のオクテル酸亜鉛（亜鉛含有量 8 重量%）に代える以外は、合成例(I)と全く同様の操作を行なつた。このようにして得たスチレン含有不飽和ポリエステル樹脂（スチレン含有量 35 重量%）を「樹脂 A-II」と呼ぶ。

合成例(III)

合成例(I)における 0.32 g のナフテン酸銅を 0.23 g のオクテル酸錫（錫含有量 1.4 重量%）に代える以外は、合成例(I)と全く同様の操作を行なつた。このようにして得たスチレン含有不飽和ポリエステル樹脂（スチレン含有量 35 重量%）を「樹脂 A-III」と呼ぶ。

合成例(IV)

合成例(I)と同様の反応器に、無水フタル酸 86.1 g、無水マレイン酸 38.0 g、プロピレングリコール 83.6 g およびエチレングリコール 24.0 g を仕込み、窒素ガスを流しながら 215℃まで昇温しつつ、1 段法による常法にしたがつて縮合反応をおこない、酸価 23 の不飽和ポリエステルを得た。この不飽和ポリエステル 184.0 g を、トルハイドロキノン 0.18 g とナフテン酸銅（銅含有量 5 重量%）0.30 g とをあらかじめ添加しておいた 99.5 g のスチレンに溶解し、この混合物を 70～75℃に保ちつつ流量 50 ml/分の空気を 10 分間導入し、スチレン含有不飽和ポリエステル樹脂（スチレン含有量 35 重量%）283.0 g を調製した。これを「樹脂 A-IV」と呼ぶ。

比較合成例(I)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管および塔頂部に温度計を付した部分還流器を備えた反応器に無水フタル酸 88.8 g、無水マレイン酸 39

2 g およびプロピレングリコール 83.6 g を仕込み、窒素ガスを流しながら 210℃まで昇温し、1 段法による常法にしたがつて縮合反応をおこなつて酸価 27 の不飽和ポリエステルを得た。この不飽和ポリエステル 192.0 g を、ハイドロキノン 0.21 g をあらかじめ添加しておいた 103.0 g のスチレンに溶解し、スチレン含有不飽和ポリエステル樹脂（スチレン含有量 35 重量%）295.0 g を調製した。これを「樹脂 A-V」と呼ぶ。

比較合成例(2)

比較合成例(I)と同様の反応器に、無水フタル酸 86.1 g、無水マレイン酸 38.0 g、プロピレングリコール 83.6 g およびエチレングリコール 24.0 g を仕込み、窒素ガスを流しながら 215℃まで昇温しつつ、1 段法による常法にしたがつて縮合反応をおこない、酸価 24 の不飽和ポリエステルを得た。この不飽和ポリエステル 184.0 g を、トルハイドロキノン 0.18 g をあらかじめ添加しておいた 99.5 g のス

チレンに溶解し、スチレン含有不飽和ポリエステル樹脂（スチレン含有量35重量%）283.5 gを調製した。これを「樹脂A-2」と呼ぶ。

実施例2

合成例(1)で調製した「樹脂A-1」を50gブリキ製容器に入れ、ふたをして20℃に保った恒温室に貯蔵した。この樹脂を合成の翌日、7日後、14日後、21日後、28日後にそれぞれ所望量取り出し、これに重合促進剤を添加して重合促進剤含有不飽和ポリエステル樹脂を調合し、ゲル化時間の経日変化測定用試料とした。重合促進剤含有不飽和ポリエステル樹脂は、次の処方にしたがつて調合し、ガラス容器に入れて密栓し、20℃恒温室に貯蔵した。

不飽和ポリエステル樹脂 （「樹脂A-1」）	400 g
スチレン	33 g
tert-ブチルカタコール	0.087 g
エチレングリコール	1.08 g

それぞれ所望量取り出し、これに次の配合処方にしたがつて重合促進剤を添加し、重合促進剤含有不飽和ポリエステル樹脂試料を調合し、それぞれの試料についてゲル化時間の経日変化を測定した。結果を第1表に併記した。試料番号の命名およびゲル化時間測定法などは実施例2と同様とした。

不飽和ポリエステル樹脂 （「樹脂A-1」）	400 g
スチレン	33 g
tert-ブチルカタコール	0.087 g
エチレングリコール	1.08 g
ナフテン酸コバルト （コバルト含有量6重量%）	1.73 g

ナフテン酸コバルト 1.73 g
（コバルト含有量6重量%）

合成の翌日調合した試料を「試料A-1-2」、7日後に調合した試料を「試料A-1-7」と名付け、以下同様に、28日後に調合した試料を「試料A-1-28」と名付けた。これら重合促進剤含有不飽和ポリエステル樹脂試料の貯蔵日数の経過によるゲル化時間の変化を第1表に記載した。なお、ゲル化時間は、JIS K 6901に準じて試料50gにメチルエチルケトンパーオキサイド55%溶液（商標名「パーノックN」、日本油脂㈱製）0.5gを添加し、ゲル化に至る時間を測定することによつて求めた。

比較例1

比較合成例(1)で調製した「樹脂A-1」を50gブリキ製容器に入れ、ふたをして20℃に保った恒温室に貯蔵した。この樹脂を合成の翌日、7日後、14日後、21日後、28日後にそれ

第1表 重合促進剤含有不飽和ポリエステル樹脂のゲル化時間の経日変化

試料名	ゲル化時間 (分)				
	調合日	7日後	14日後	21日後	28日後
A-1-2	18	18	20	23	24
A-1-7	18	19	19	19	22
A-1-14	19	21	24	24	24
A-1-21	20	20	22	23	25
A-1-28	20	20	21	24	25
A-1-2	21	30	47	53	69
A-1-7	25	33	40	55	65
A-1-14	28	35	42	51	60
A-1-21	30	32	35	39	41
実施例2					
比較例1					

実施例 3

合成例(1)で調製した「樹脂 A-Ⅰ」を50g プリキ製容器に入れ、ふたをして20℃に保った恒温室に貯蔵した。この樹脂を合成の翌日、7日後、14日後、28日後にそれぞれ所量量取り出し、次の配合にしたがつて重合促進剤含有不飽和ポリエステル樹脂に調合し、それぞれの試料についてゲル化時間の経日変化を測定した。結果を第2表に記載した。試料番号の命名およびゲル化時間測定法などは実施例2にしたがつた。

不飽和ポリエステル樹脂(1)	400 g
スチレン	33 g
tert-ブチルカテコール	0.087 g
エチレングリコール	1.08 g
ジメチルアニリン	0.11 g
ナフテン酸コバルト (コバルト含有量6重量%)	1.73 g

ポリエステル樹脂を調合した。このようにして調合した試料のゲル化時間の経日変化を第2表に併記した。

第2表 重合促進剤含有不飽和ポリエステル樹脂のゲル化時間の経日変化

試料名		ゲル化時間(分)						
		調合日	7日後	14日後	21日後	28日後	35日後	
実施例 3	A-Ⅰ-2	15	15	17	18	20	21	
	-7	15	15	16	18	20	21	
	-14	16	17	18	19	20	22	
	-28	15	15	16	18	19	20	
実施例 4	A-Ⅲ-2	14	15	16	18	19	19	
	-14	15	16	17	17	20	21	
	-28	15	17	16	17	18	20	
実施例 5	A-Ⅱ-2	11	11	12	13	14	15	
	-14	12	13	15	15	16	18	
	-28	12	12	13	14	15	16	
比較例 2	A-2-2	15	26	36	47	53	67	
	-14	21	30	35	40	47	55	
	-28	29	31	33	35	36	39	

実施例 4

実施例3において、「樹脂 A-Ⅰ」を合成例(1)で製造した「樹脂 A-Ⅲ」に代える以外は、実施例3と同様にして重合促進剤含有不飽和ポリエステル樹脂を調合した。かくして調合した試料のゲル化時間の経日変化を第2表に併記した。

実施例 5

実施例3において、「樹脂 A-Ⅰ」を合成例(1)で製造した「樹脂 A-Ⅱ」に代える以外は実施例2と同様にして重合促進剤含有不飽和ポリエステル樹脂を調合した。このようにして調合した試料のゲル化時間の経日変化を第2表に併記した。

比較例 2

実施例3において、「樹脂 A-Ⅰ」を比較合成例(2)で製造した「樹脂 A-2」に代える以外は実施例3と同様にして重合促進剤含有不飽和

第1表および第2表の結果に明らかなごとく、本発明の方法によつて得られた不飽和ポリエステル樹脂は、重合促進剤の配合の有無にかかわらず、その貯蔵の経日数に左右されことなく安定した硬化性能を示す。従つて、不飽和ポリエステル樹脂の品質管理上も硬化成形作業性の点でも何ら不都合はなく、実用上取扱い容易な不飽和ポリエステル樹脂を提供する。

特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社
代表者 長野和吉